

УДК 678.4.023

Л. В. Левиев, Н. Р. Прокопчук

Белорусский государственный технологический университет

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ПОВЫШЕННОЙ ХИМСТОЙКОСТИ

Рассмотрены пути решения актуальной проблемы разработки антикоррозионных химически стойких полимерных покрытий для емкостей, резервуаров, трубопроводов и оборудования в химической и нефтехимической промышленности. Показано, что наиболее широким спектром устойчивости к агрессивным средам (кислоты, щелочи, хлорсодержащие органические соединения, керосин, дизтопливо, нитробензол и др.) обладают покрытия на основе эпоксивинилэфирных и эпоксиноволакэфирных олигомерных матриц с равномерно распределенными в них частицами из химически стойкого стекла в виде чешуек или волокон, линейные размеры которых соотносятся как 1:10. В качестве наполнителей используют также тонкие пластинки железной слюдки (альфа- Fe_2O_3 со структурой гематита). Такие частицы химстойких наполнителей создают структуру покрытия с высокими барьерными свойствами, препятствующую проникновению агрессивных агентов к защищаемой поверхности металла.

Ключевые слова: эпоксидная смола, аминный отвердитель, наполнитель.

L. V. Leviev, N. R. Prokopchuk

Belarusian State Technological University

**ANTI-CORROSION COATINGS
WITH HIGH BARRIER CHEMICAL RESISTANT PROPERTIES**

The ways of solving actual problems of development corrosion resistant chemical resistant polymer coatings for containers, tanks, pipes and equipment in the chemical petrochemical industry are considered. It is shown that the widest range of resistance to aggressive media (acid, alkali, organic chlorine compounds, kerosene, diesel fuel, nitrobenzene, etc.) manifest a coating based on epoxy vinyl ester and epoxy novolak ester and oligomeric matrices with uniformly distributed therein particles of chemically resistant glass in the form of flakes or fibers of linear dimensions of 1:10 ratio. Thin plates of micaceous hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hematite structure) are used as fillers. Such particles of chemically resistant fillers create a coating structure with high barrier properties, preventing the penetration of aggressive agents to the surface of the metal to be protected.

Key words: epoxy resin, amine curing agent, filler.

Введение. Современное сложное и дорогостоящее технологическое оборудование эксплуатируют в жестких температурных условиях и в химически агрессивных средах. Коррозионное разрушение конструкций, труб, резервуаров и другого оборудования химических и нефтехимических предприятий делало всегда актуальными разработки антикоррозионной защиты. Эффективная антикоррозионная защита обеспечивает длительный период эксплуатации оборудования без ремонта, снижает затраты на производство металлов, а также экономит энергоресурсы [1, 2]. Достаточно широкое применение для антикоррозионной защиты в химической и нефтехимической промышленности, авиа- и автомобилестроении нашли такие покрытия из композиционных полимерных лакокрасочных материалов, основными компонентами которых являются: пленкообразующие олигомерного типа, отвердитель, наполнитель и пигмент [3].

Основная часть. Защитные свойства покрытий определяются не только физико-хими-

ческими свойствами отдельных компонентов лакокрасочных материалов (ЛКМ), но и межфазными явлениями в гетерогенной системе покрытий и их структурой.

На протяжении последних пяти десятилетий для получения в промышленных масштабах антикоррозионных ЛКМ используют пленкообразующие, а именно: эпоксидные, ненасыщенные полиэфирные и полиуретановые смолы. Покрытия на их основе обладают высокой стойкостью к воздействию воды, окислителей, тепла и света.

Важнейшим свойством защитной пленки является ее проницаемость, обусловленная протеканием в полимере диффузных и сорбционных процессов. Активный реагент из окружающей среды диффундирует к поверхности покрытия и сорбируется на его поверхности. Затем происходит диффузия активного реагента в слое покрытия и химическое взаимодействие агента среды и компонентов покрытия с последующей диффузией продуктов их взаимодействия в покрытие. Разрушение покрытия

фактически происходит на стадии взаимодействия активного агента рабочей среды с компонентами покрытия [3].

Проницаемость полимеров является сложной функцией, обусловленной структурой и строением пленкообразующего, а также химической природой конечных групп макромолекул. Наличие в полимерной матрице активных групп может менять полярность, оказывать влияние на проницаемость матрицы и характер межфазных взаимодействий [4].

Мировой опыт создания антикоррозионных покрытий позволяет определить тип полимерных материалов, наиболее подходящих в качестве матрицы для полимерного антикоррозионного покрытия. Очевидно, что полимерная пленка в покрытии должна формироваться на основе олигомера с невысокой вязкостью, а отвердитель должен обеспечивать получение пространственной структуры при небольшой усадке образующегося полимера. Кроме того, полимерная матрица антикоррозионного покрытия должна характеризоваться высокой стойкостью к воздействию агрессивных сред. Химическая стойкость полимеров зависит от наличия в полимере активных центров (непредельные связи, функциональные группы, атомы галогенов), которые под воздействием компонентов среды могут химически взаимодействовать со средой. Активными центрами являются функциональные группы, необходимые для создания сетчатой, прочной структуры полимерной пленки. Структура покрытия должна формироваться так, чтобы активные центры становились недоступными после отверждения покрытия.

Первыми коррозионностойкими олигомерами для химического оборудования были полиэфирные смолы. Их синтезировали на основе хлорэндрикового ангидрида и фумаровой кислоты. Они устойчивы только в кислых рабочих средах. Для покрытий, которые должны эксплуатироваться в щелочной среде, были разработаны составы на основе фумаровой кислоты и бисфенола А, стойкость которых в кислой среде была невелика. Более химстойкими оказались эпоксидные смолы, синтезированные из бисфенола А и эпихлоргидрина (рис. 1, а).

Создание более стойких смол оказалось возможным на основе составов, синтезированных из эпихлоргидрина и бисфенола А, т. е. на основе эпоксидных смол.

Эти смолы отличаются упругостью и более высокой стойкостью к воздействию механических и термических воздействий. Эпоксидные смолы отверждаются с образованием макромо-

лекул пространственной структуры. В качестве отвердителей используют алифатические амины или ангидриды кислот, что позволяет создать полимерные материалы с различными свойствами. Специально разрабатываемые составы отвердителей (полифункциональные амины, многоосновные карбоновые кислоты, меркаптаны, неорганические отвердители) позволяют создавать полимерные матрицы с самыми различными свойствами [5]. В качестве отвердителей могут использовать смеси ароматических и алифатических аминов, модифицированных органическими кислотами, что позволяет определенным образом влиять на характер химических связей над- и межмолекулярных образований, что дает возможность получать полимеры определенной направленности. Полярный характер связей в эпоксидном цикле обуславливает способность эпоксидных смол раскрывать цикл под действием нуклеофильных и электрофильных отвердителей. Процесс отверждения по нуклеофильному типу протекает как поликонденсация, а с электрофильными отвердителями – полимеризация по катионному механизму. При отверждении аминами образуются связи между эпокси- и аминогруппой, а также образуются эфирные связи [6].

В СССР антикоррозионные покрытия производили, как правило, на основе эпоксидных смол, которые были разработаны в 1950-х гг., и производство которых начато было в Ярославле. В качестве отвердителей были разработаны составы на основе полиэтиленполиаминов, широко применяли раствор гексаметилендиамина в этиловом спирте, аминофенольный отвердитель и аминоакриловый. Но с начала 1990-х гг. и до наших дней развития исследований в области создания полимерных основ для химически стойких покрытий не происходило. Хотя эпоксидные полимеры могут быть модифицированы за счет присутствующих в их составе реакционноспособных (эпоксидных и гидроксильных) групп и на их основе получают материалы с высокими физико-механическими характеристиками.

Сейчас в России производят антикоррозионные составы покрытий на базе импортных сырьевых материалов. Крупнейшими изготовителями эпоксидных полимеров для антикоррозионных покрытий были фирмы Dow Chemical, Shell, Nan Ya.

Большой химической стойкостью обладает группа олигомеров, разработанная в 1980-х гг. Эти олигомеры на основе винилэфирных и эпоксидсодержащих винилэфирных смол (рис. 1, б).

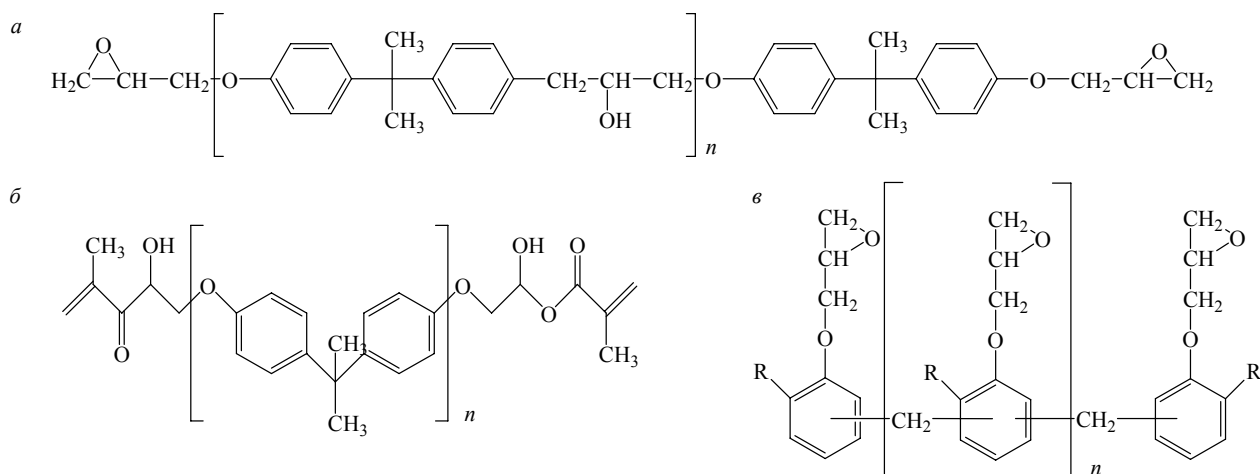


Рис. 1. Химическое строение эпоксидных смол:

a – эпоксидная смола; *б* – эпоксивинилэфирная смола; *в* – эпоксиноволаквилиэфирная смола

Эпоксивинилэфирные смолы (рис. 1, *в*) характеризуются высокой химической стойкостью и стойкостью к воздействию механических и термических нагрузок. Дополнительное введение в структуру эпоксивинилэфирных полимеров новолачных групп позволило повысить химическую стойкость в отношении хлора и сильных кислот.

Отверждение эпоксивинилэфирных смол проводится аминными или пероксидными отвердителями, что позволяет получать большую группу покрытий с разным набором физико-химических свойств. Отверждение идет с пероксидным механизмом образования пространственных связей [6].

Благодаря наличию гидроксильных и эпоксидных групп смолы можно модифицировать и получать полимеры сетчатой структуры, обладающие повышенной стойкостью. Усадка эпоксивинилэфирных полимеров при отверждении умеренная, а повышенная прочность модифицированной смолы предотвращает образование микротрещин, сама основа смолы к тому же служит для повышения адгезии к поверхности за счет гидроксильных групп.

Составы на основе эпоксивинилэфирных смол сейчас производят для создания защитных покрытий с повышенной химстойкостью. Рациональный выбор полимерной матрицы для антикоррозионного покрытия заключается в подборе состава базовой смолы и состава отвердителя на основании экспериментального определения химической стойкости к различным агрессивным средам.

Высокая антикоррозионная стойкость эпоксивинилэфирных смол обусловлена наличием –ОН групп, обеспечивающих хорошую адгезию, высокую прочность за счет эпоксидной основы. Наличие –CH₃ групп придает коррозионную

стойкость, а присутствие двойных связей свидетельствует о временной ненасыщенности до отверждения. Повторяющиеся двойные связи – C=C – в эпоксидированной винилэфирной смоле являются реакционными участками, которые вступают в свободно радикальную реакцию. Наиболее слабым участком для химического гидролиза в винилэфирных смолах является сложноэфирная группа В конце молекулярной цепи находятся связи, обеспечивающие возможность удлинения цепи под механическим и тепловым воздействием. Таким образом, развитие физико-химических основ химии полимерных материалов позволило разработать составы полимеров, отличающихся повышенной стойкостью к воздействию сред, что дает возможность предотвращать коррозионные процессы и создавать более долговечные материалы. В последнее время основное внимание при создании защитных покрытий уделяется винилэфирным полимерам, которые имеют структуру полиэфирных полимеров, где благодаря наличию реакционноспособных групп на концах макромолекул можно синтезировать полимеры с различными свойствами. Покрытия на основе эпоксивинилэфирных полимеров Derakane производит также фирма Ashland.

К сожалению, прекратили свою работу основные отечественные разработчики смол. Производство покрытий организуется на импортном оборудовании по лицензионным технологиям, что не всегда позволяет потребителям антикоррозионных покрытий произвести полноценный выбор.

Для отверждения эпоксивинилэфирных смол применяют следующую систему: пероксиды (добензоил пероксид, гидроперекись кумола, метилэтилкетонапероксид), нафтенат кобальта.

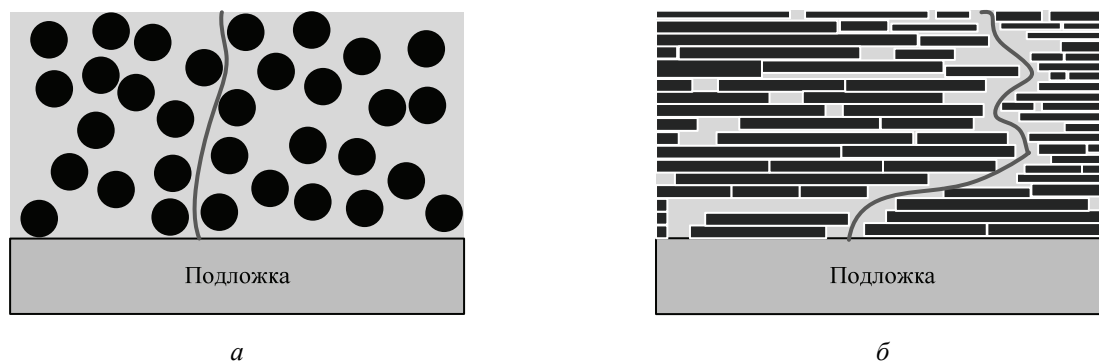


Рис. 2. Схема воздействия агентов на покрытия с наполнителями:
 а – гранулированный наполнитель; б – чешуйчатый наполнитель

Широко применяемый отвердитель метилэтилкетона пероксид (МЕКП) – бесцветная жидкость, его выпускают в виде 50%-го раствора двух активностей. Активность промышленного МЕКП зависит от количества выделяющегося кислорода при разложении пероксидных группировок, количество которых определяет активность МЕКП (чем больше выделяется кислорода, тем выше активность). МЕКП низкой активности, т. е. с меньшим количеством выделяемого кислорода и, соответственно, меньшим вспениванием, целесообразно использовать для отверждения винилэфирных полимеров при повышенной температуре. Выделение кислорода при отверждении должно контролироваться, чтобы не привести к образованию микропор и включений в отвержденном составе полимера. При необходимости проводить отверждение в течение длительного времени рекомендуют использовать отвердитель МЕКП с ингибиторами. Для винилэфирных составов в качестве ингибитора можно использовать гидроперекись кумола.

Кроме того, создание эффективных покрытий с улучшенными стойкостными показателями на основе винилэфирных смол возможно при использовании композитных технологий. Композитные составы на основе полимерных матриц и неорганических наполнителей позволяют получать покрытия, сочетающие пластичность и стойкость полимера с прочностью наполнителей. В качестве наполнителей для полимеров используют и минеральные материалы, и стекло, которые известны как наполнители для лакокрасочных покрытий уже давно. Но в последние годы в связи с развитием технологий получения нанокомпозитов показало возможности регулирования свойств композитных материалов не только применением разных по составу наполнителей, но и путем варьирования их дисперсности и формы частиц [7].

В качестве наполнителей эффективно использование слоистых минералов типа глины,

слюды, вермикулита, стекловидного минерала базальта. Хорошие результаты можно ожидать при использовании наполнителя из искусственно синтезируемых волокон или чешуек стекла, получаемых технологией диспергирования из расплава. Обязательным условием для создания антикоррозионных покрытий должна быть их химическая стойкость, поэтому можно считать, что по данному показателю для антикоррозионных полимерных покрытий целесообразно использование волокон или чешуек из химически стойких боросиликатных стекол.

Применение изделий из тончайших частиц стекла, частиц оксида железа в виде чешуек с очень незначительной толщиной обеспечивает получение плотных и прочных покрытий, в которых частицы наполнителя образуют перекрывающиеся слои, затрудняющие доступ агрессивных компонентов (рис. 2).

На свойства композитов с минеральными наполнителями влияет и химический состав наполнителя, а при использовании наполнителя определенного состава определяющими показателями являются степень диспергирования и равномерность распределения в полимерном слое. Этим объясняется довольно большой объем работ по отработке составов и технологических режимов получения композитных ЛКМ [8].

При выборе сочетания олигомера и наполнителя учитывают природу частиц, их форму, размеры, характер распределения в матрице, а также характер их взаимодействия в зоне контакта.

Заключение. Таким образом, для создания антикоррозионных химстойких покрытий можно использовать эпоксивинилэфирные смолы с наполнителями из частиц химически стойкого стекла в виде чешуек или волокон, позволяющих получать плотные и прочные покрытия требуемой толщины. Отработка технологических параметров получения покрытий должна проводиться по результатам исследований влияния созданных рецептур ЛКМ на химическую стойкость композитного материала.

Литература

1. Скалли Дж. Основы учения о коррозии и защите металлов. М.: Мир, 1978. 223 с.
2. Скорчеллетти В. В. Теоретические основы коррозии металлов. М.: Химия, 1973. 263 с.
3. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова [и др.]. М.: Физматлит, 2002. 335 с.
4. Манин В. Н., Громов А. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л.: Химия, 1980. 248 с.
5. Полимерные нанокompозиты. Мир материалов и технологий / под ред. Ю. Винг Май, Жонг-Жен Ю. М.: Техносфера, 2012. 689 с.
6. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 576 с.
7. Полимерные композиционные материалы: прочность и технология / С. Л. Баженов [и др.]. Долгопрудный: Интеллект, 2010. 352 с.
8. Nicholas P. Cheremisinoff. Fiberglass reinforced plastics: manufacturing techniques and applications. New Jersey: Noyes Publication, 1995. 270 p.

References

1. Scully J. *Osnovy ucheniya o korrozii i zashchite metallov* [Fundamentals of corrosion and protection of metals]. Moscow, Mir Publ., 1978. 223 p.
2. Skorchelletti V. V. *Teoreticheskiye osnovy korrozii metallov* [Theoretical Foundations of metal corrosion]. Moscow, Khimiya Publ., 1973. 263 p.
3. Semenova I. V., Florianovich G. M., Khoroshilov A.V. *Korroziya i zashchita ot korrozii* [Corrosion and Corrosion Protection]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2002. 335 p.
4. Manin V. N., Gromov A. N. *Fiziko-khimicheskaya stoykost' polimernykh materialov v usloviyakh ekspluatatsii* [Physico-chemical stability of polymeric materials in the field]. Leningrad, Khimiya Publ., 1980. 248 p.
5. *Polimernyye nanokompозity. Mir materialov i tekhnologiy* [Polymer nanocomposites. The world of materials and technologies]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2012. 689 p.
6. Tager A. A. *Fisiko-khimiya polimerov* [Physical chemistry of polymers]. Moscow, Nauchnyy mir Publ., 2007. 576 p.
7. Bazhenov S. L., Berlin A. A., Kulkov A. A., Oshmyan V. G. *Polimernye kompozitsionnye materialy: prochnost' i tekhnologiya* [Polymer composite materials: strength and technology]. Dolgoprudnyi, Intellect Publ. 2010. 352 p.
8. Nicholas P. Cheremisinoff. Fiberglass reinforced plastics: manufacturing techniques and applications. New Jersey, Noyes Publication, 1995. 270 p.

Информация об авторах

Левиев Лев Владимирович – аспирант кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tnsippm@belstu.by

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tnsippm@belstu.by

Information about the authors

Leviev Lev Vladimirovich – graduate student, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by

Prokopchuk Nikolai Romanovich – corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. Chemistry, professor, Head of the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by

Поступила 24.02.2015